

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92477

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16	Z
H 0 1 L 21/28	3 0 1	H 0 1 L 21/28	3 0 1 Z
31/04		31/04	Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-241487	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月12日	(72) 発明者	佐山 和弘 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	荒川 裕則 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	杉原 秀樹 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(74) 指定代理人	工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 有機色素増感型酸化物半導体電極及びそれを含む太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 有機色素増感型酸化物半導体電極において、実用性ある電流／電圧曲線を与える電極及びそれを含む太陽電池を提供する。

【解決手段】 導電性表面を有する透明基板とその導電性表面に形成された酸化物半導体膜と、その酸化物半導体膜の表面に吸着された有機色素からなり、該酸化物半導体膜は、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物から形成され、少なくとも10nmの厚さを有するとともに、その見かけ表面積に対する実表面積の比が10以上であり、かつ前記有機色素は9-フェニルキサンテン骨格を有する色素であることを特徴とする酸化物半導体電極。前記酸化物半導体電極とその対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される太陽電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性表面を有する基板とその導電性表面に形成された酸化半導体膜と、その酸化半導体膜の表面に吸着された有機色素からなり、該酸化半導体膜は、酸化半導体微粒子集合体の焼成物から形成され、少なくとも10nmの厚さを有するとともに、その見かけ表面積に対する実表面積の比が10以上であり、かつ前記有機色素は9-フェニルキサンテン骨格を有する色素であることを特徴とする酸化半導体電極。

【請求項2】 酸化半導体が二酸化チタンであり、有機色素がエオシンY、ジプロモフルオレセイン、フルオレセイン、ローダミンB、ピロガロール、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、フルオレシン、ウラニン、ローダミン123、フルオレセインアミンI、フルオレセインアミンII及びローズベンガルの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化半導体電極。

【請求項3】 酸化半導体が二酸化チタンであり、有機色素がエオシンYとフルオレシンとの混合物である請求項1の酸化半導体電極。

【請求項4】 酸化半導体が5酸化2ニオブであり、有機色素がローダミンB、アミノピロガロール、ローダミン6G及びローダミン123の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化半導体電極。

【請求項5】 酸化半導体が酸化亜鉛であり、有機色素がジプロモフルオレセイン、エオシンY、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、ローダミンB、フルオレセイン、アミノピロガロール、フロキシシン、フルオレシン、ローズベンガル、ウラニン、テトラクロロフルオレセイン、フルオレセインアミンI及びフルオレセインアミンI及びフルオレセインアミンIIの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化半導体電極。

【請求項6】 酸化半導体が酸化スズであり、有機色素がジプロモフルオレセイン、ローダミンB、エオシンY、フロキシシン、フルオレセイン、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、ウラニン、ローズベンガル及びローダミン123の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化半導体電極。

【請求項7】 酸化半導体が3酸化2インジウムであり、有機色素がローダミンB、エオシンB、フロキシシン、エオシンY、エリスロシンB、ローズベンガル、ジプロモフルオレセイン、ジクロロフルオレセイン、アミノピロガロール及びウラニンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1の酸化半導体電極。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかの酸化半導体電極とその対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機色素増感型酸化半導体電極及びこれを含む太陽電池に関するもので

ある。

## 【0002】

【従来の技術】有機色素で増感された酸化半導体電極を含む太陽電池は知られている。Nature, 261 (1976) P402によれば、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1300℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた酸化半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。しかしながら、この太陽電池の電流/電圧曲線によれば、0.2Vの起電圧時の電流値は約25μA程度と非常に低いものであり、従って、この太陽電池は、その電流/電圧曲線から見れば、その実用化は殆ど不可能と判断されるものであった。一方、前記太陽電池をその材料の点から評価すると、それに用いられる酸化半導体及び有機色素はいずれも大量生産されている比較的安価なものであることから、非常に有利であることは明らかである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機色素増感型酸化半導体電極において、実用性ある電流/電圧曲線を与える電極及びそれを含む太陽電池を提供することをその課題とする。

## 【0004】

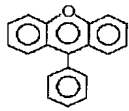
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、導電性表面を有する透明基板とその導電性表面に形成された酸化半導体膜と、その酸化半導体膜の表面に吸着された有機色素からなり、該酸化半導体膜は、酸化半導体微粒子集合体の焼成物から形成され、少なくとも10nmの厚さを有するとともに、その見かけ表面積に対する実表面積の比が10以上であり、かつ前記有機色素は9-フェニルキサンテン骨格を有する色素であることを特徴とする酸化半導体電極が提供される。また、本発明によれば、前記酸化半導体電極とその対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される太陽電池が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる酸化半導体には、従来公知の観種のものが包含される。このようなものとしては、Ti、Nb、Zn、Sn、Zr、Y、La、Ta等の遷移金属の酸化物の他、SrTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>等のペロブスカイト系酸化物等が挙げられる。この酸化半導体粉末は、できるだけ微粒子であることが好ましく、その平均粒径は5000nm以下、好ましくは50nm以下である。また、その比表面積は、5m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは10m<sup>2</sup>/g以上である。

【0006】本発明で用いる有機色素は、下記式で表される9-フェニルキサンテン骨格を有する色素である

## 【化1】

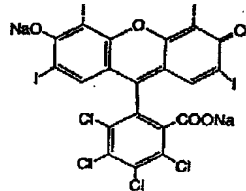


(1)

前記9-フェニルキサンテン骨格を有する色素は、その9-フェニルキサンテン骨格に、カルボキシル基や、スルホン酸基、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子、 $\text{NO}_2$ 等の極性基が1つ又は複数結合したものである。カルボキシル基やスルホン酸基、水酸基等の酸性基又はその水溶性塩を有するものは、酸化物半導体に対する吸着性にすぐれている。このような有機色素は従来良く知られたものであり、その具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

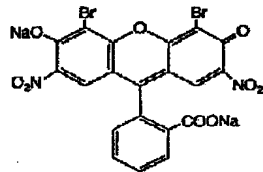
【0007】 (1) ローズベンガル (R o)

【化2】



(2)

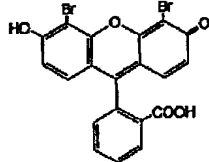
\*



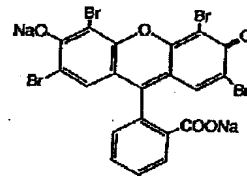
(4)

(4) ジブロモフルオレセイン (D B)

【化5】



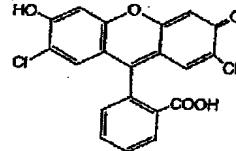
(5)



(7)

(7) ジクロロフルオレセイン (D C)

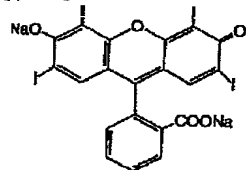
【化8】



(8)

(5) エリスロシンB (E r)

【化6】



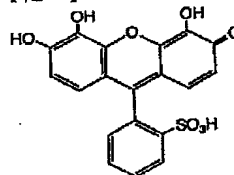
(6)

(6) エオシンY (E Y)

【化7】

(8) ピロガロール (P y)

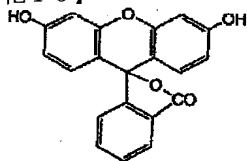
【化9】



(9)

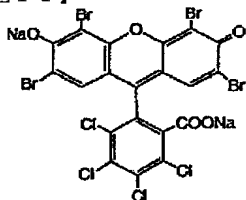
50 (9) フルオレセイン (F I)

【化10】



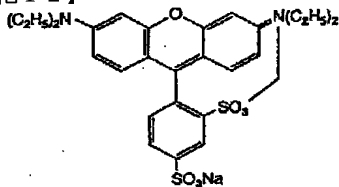
(10) フロキシシン (Ph)

【化11】



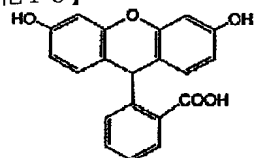
(11) アミノピロガロール (AP)

【化12】



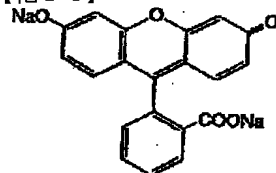
(12) フルオレシン (Fn)

【化13】



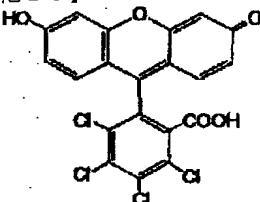
(13) ウラニン (Ur)

【化14】



(14) 4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレsein (Tf)

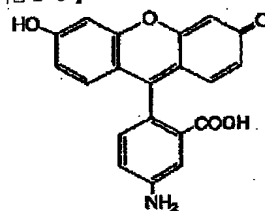
【化15】



(15)

(15) フルオレseinアミンI (I1)

【化16】

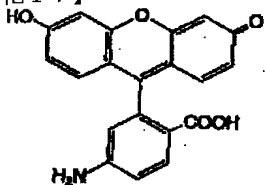


(16)

(10)

10 (16) フルオレseinアミンII (I2)

【化17】

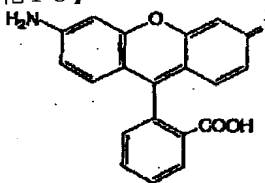


(17)

(11)

(17) ローダミン123 (R3)

【化18】



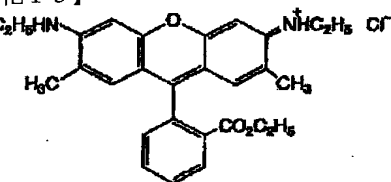
(18)

(12)

20

(18) ローダミン6G (R6)

【化19】



(19)

(13)

30

【0008】本発明の酸化半導体電極を製造するには、先ず、酸化半導体の微粉末を含む塗布液を作る。この酸化半導体微粉末は、その1次粒子径が微細な程好ましく、その1次粒子径は、通常、1~5000nm、好ましくは2~50nmである。酸化半導体微粉末を含む塗布液（スラリー液）は、酸化半導体微粉末を溶媒中に分散させることによって調製することができる。溶媒中に分散された酸化半導体微粉末は、その1次粒子状で分散する。溶媒としては、酸化半導体微粉末を分散し得るものであればどのようなものでもよく、特に制約されない。このような溶媒には、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が包含される。有機溶媒としては、メタノールやエタノール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素等が用いられる。塗布液中には、必要に応じ、界面活性剤や粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）

を加えることができる。溶媒中の酸化物半導体微粉末濃度は、0.1～70重量%、好ましくは0.1～30重量%である。

【0009】次に、前記塗布液を基板上に塗布、乾燥し、次いで空气中又は不活性ガス中で焼成して、基板上に酸化物半導体膜を形成する。基板としては、少なくともその表面が導電性表面に形成された基板が用いられる。このような基板としては、ガラス等の耐熱性基板上に、 $\text{In}_2\text{O}_3$ や $\text{SnO}_2$ の導電性金属酸化物薄膜を形成したもののや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。このような導電性基板は従来良く知られたものである。基板の厚さは特に制約されないが、通常、0.3～5mmである。この導電性基板は、透明又は不透明であることができる。基板上に塗布液を塗布、乾燥して得られる被膜は、酸化物半導体微粒子の集合体からなるもので、その微粒子の粒径は使用した酸化物半導体微粉末の1次粒子径に対応するものである。このようにして基板上に形成された酸化物半導体微粒子集合体膜は、基板との結合力及びその微粒子相互の結合力が弱く、機械的強度の弱いものであることから、これを焼成して機械的強度が高められ、かつ基板に強く固着した焼成物膜とする。

【0010】本発明においては、この焼成物膜は、多孔質構造膜とし、その厚さは少なくとも10nm、好ましくは100～10000nmとし、かつその見かけ表面積に対する実表面積の比を10以上、好ましくは100以上とする。この比の上限は特に制約されないが、通常、1000～2000である。前記見かけ表面積とは、通常の表面積を意味し、例えば、その表面形状が長方形の場合には、縦の長さ×横の長さで表される。前記実表面積とは、クリプトンガスの吸着量により求めたBET表面積を意味する。その具体的測定方法は、見かけ表面積 $1\text{cm}^2$ の基板付酸化物半導体膜をBET表面積測定装置（マイクロメリティクス社製、ASAP2000）を用い、液体窒素温度で、クリプトンガスを吸着させる方法である。この測定方法により得られたクリプトンガス吸着量に基づいてBET表面積が算出される。このような多孔質構造膜は、その内部に微細な細孔とその表面に微細凹凸を有するものである。焼成物膜の厚さ及び見かけ表面積に対する実表面積の比が前記範囲より小さくなると、その表面に有機色素を単分子膜として吸着させたときに、その有機色素単分子膜の表面積が小さくなり、光吸収効率の良い電極を得ることができなくなる。前記のような多孔質構造の焼成物膜は、酸化物半導体微粒子を含む塗布液を基板上に塗布、乾燥して形成された微粒子集合体膜の焼成に際し、その焼成温度を低くし、微粒子集合体膜を軽く焼結させることによって得ることができる。この場合、焼成温度は1000℃より低く、通常、300～800℃、好ましくは500～800℃である。焼成温度が1000℃より高くなると、焼

成物膜の焼結が進みすぎ、その実表面積が小さくなり、所望する焼成物膜を得ることができない。前記見かけ表面積に対する実表面積の比は、酸化物半導体微粒子の粒径及び比表面積や、焼成温度等によりコントロールすることができる。

【0011】次に、前記のようにして得られた基板上の酸化物半導体膜表面に、有機色素を単分子膜として吸着させる。このためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。この場合、有機色素溶液が、多孔質構造膜である酸化物半導体膜の内部深く進入するように、その膜を有機色素溶液への浸漬に先立ち、減圧処理したり、加熱処理して、膜に含まれる気泡をあらかじめ除去しておくのが好ましい。浸漬時間は、30分～24時間程度であるが、有機色素の種類に応じて適宜定める。また、浸漬処理は、必要に応じ、複数回繰返し行うこともできる。前記浸漬処理後、有機色素を吸着した酸化物半導体膜は、常温～80℃で乾燥する。

【0012】本発明においては、酸化物半導体膜に吸着させる有機色素は、1種である必要はなく、好ましくは光吸収領域の異なる複数の有機色素を吸着させる。これによって、光を効率よく利用することができる。複数の有機色素を膜に吸着させるには、複数の有機色素を含む溶液中に膜を浸漬する方法や、有機色素溶液を複数用意し、これらの溶液に膜を順次浸漬する方法等が挙げられる。有機色素を有機溶媒に溶解させた溶液において、その有機溶媒としては、有機色素を溶解し得るものであれば任意のものが使用可能である。このようなものとしては、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサン等が挙げられる。溶液中の有機色素の濃度は、溶液100ml中、1～10000mg、好ましくは10～5000mg程度であり、有機色素及び有機溶媒の種類に応じて適宜定める。

【0013】本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極と対極とそれらの電極に接触するレドックス電解質とから構成される。レドックス電解質としては、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 系や、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 系、キノン/ハイドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 $\text{I}_3^-$ イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が

好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0014】本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対極をケース内に収納して封止するか又はそれら全体を樹脂封止する。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

#### 【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳述する。なお、以下の実施例において作製した電池は、いずれもその電極面積が $1 \times 1 \text{ cm}$ である。また、電池を作動させる光源として、500wのキセノンランプを用い、そのランプからの420nm以下の波長の光はフィルターでカットした。また、作製した電池について、その短絡電流及び開放電圧の測定に無抵抗電流計を備えたポテンシオスタットを用いた。また、使用した酸化物半導体粉末において、 $\text{TiO}_2$ としては市販品（日本エアロジル、P-25、表面積 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を用い、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ としては水酸化ニオブ（セントラル硝子社製）を熱分解（500度、1時間、 $99 \text{ m}^2/\text{g}$ ）して調製したものをを用いた。 $\text{ZnO}$ （ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、 $\text{SnO}_2$ （ $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、 $\text{In}_2\text{O}_3$ （ $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ）としては市販品（和光純薬）を用いた。また、有機色素としては、前記したRo（ローズベンガル）、Rh（ローダミンB）、EB（エオシンB）、DB（ジプロモフルオレセイン）、Er（エリスロシンB）、EY（エオシンY）、DC（ジクロロフルオレセイン）、Py（ピロガロール）、F1（フルオレセイン）、Ph（フロキシン）、AP（アミノピロガロール）、Fn（フルオレシン）、ウラニン（Ur）、4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイ

ン（Tf）、フルオレセインアミンI（I1）、フルオレセインアミンII（I2）、ローダミン123（R3）及びローダミン6G（R6）を用いた。

#### 【0016】実施例1

酸化物半導体電極は以下のようにして作製した。前記金属酸化物粉末（その平均一次粒径はいずれも50nm以下である）を非イオン性界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）中に濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（F-SnO<sub>2</sub>、 $10 \Omega/\text{sq}$ ）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で1時間、空气中で焼成し、基板上に厚さ7μmの焼成物膜を形成した。この焼成物膜の見かけの表面積に対する実表面積比を酸化物半導体の種類との関係で示すと、 $\text{TiO}_2: 500$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5: 850$ 、 $\text{ZnO}: 200$ 、 $\text{SnO}_2: 500$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3: 200$ であった。次に、この焼成物膜を基板とともに、有機色素溶液中に浸漬し、80℃で、還液を行いながら、色素吸着処理を行った後、室温で乾燥した。この場合、有機色素溶液は、F1を除き、有機色素を100mg/100mlの濃度でエタノール中に溶解して調製した。また、F1溶液はF1を100mg/100ml濃度でジメチルホルムアミド中に、溶解して調製した。

【0017】前記のようにして得た酸化物半導体電極とその対極とを電解質液に接触させて太陽電池を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は1mmとした。電解質液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード（0.46M）とヨウ素（0.6M）を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液（容量混合比=80/20）を用いた。前記のようにして得られた各電池についての短絡電流及び開放電圧を表1に示し、その実験結果についての考察を以下に示す。

#### 【0018】

#### 【表1】

色素	TiO <sub>2</sub> mA/V	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mA/V	ZnO mA/V	SnO <sub>2</sub> mA/V	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mA/V
Ro	0.062/0.481	0.004/0.202	0.240/0.495	0.205/0.455	1.220/0.301
Rh	0.423/0.589	0.372/0.490	0.447/0.515	0.568/0.436	1.630/0.219
Er	0.280/0.565	0.007/0.255	0.666/0.572	0.422/0.531	1.380/0.298
EY	0.569/0.647	0.016/0.387	1.030/0.563	0.458/0.527	1.410/0.321
F1	0.488/0.606	0.003/0.257	0.526/0.542	0.372/0.347	0.497/0.256
Ph	0.053/0.480	0.001/0.101	0.433/0.521	0.380/0.444	1.500/0.323
EB	0.058/0.491	0.003/0.155	0.231/0.473	0.146/0.427	1.610/0.308
DB	0.495/0.589	0.003/0.300	1.060/0.532	0.688/0.317	1.020/0.244
DC	0.300/0.580	0.009/0.187	0.691/0.516	0.304/0.239	0.689/0.244
Py	0.327/0.353	0.043/0.293	0.028/0.144	0.062/0.378	0.071/0.299
AP	0.012/0.342	0.125/0.423	0.264/0.432	0.059/0.361	0.245/0.305
Fn	0.430/0.571	0.038/0.335	0.395/0.441	0.201/0.239	0.236/0.159
Ur	0.208/0.578	0.008/0.366	0.387/0.498	0.308/0.486	1.270/0.298
Tf	0.062/0.467	0.002/0.171	0.296/0.501	0.029/0.306	0.338/0.230
I1	0.410/0.595	0.006/0.293	0.327/0.488	0.131/0.265	0.503/0.208
I2	0.349/0.619	0.006/0.240	0.249/0.512	0.021/0.248	0.668/0.240
R3	0.211/0.558	0.040/0.480	0.066/0.463	0.395/0.318	0.585/0.235
R6	0.013/0.358	0.108/0.456	0.024/0.445	0.010/0.218	0.174/0.254
EY:Fn	0.822/0.562				

【0019】(1) ローゼンガル (Ro) は、TiO<sub>2</sub>電極に最も良く吸着し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にはほとんど吸着していなかった。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電極以外では充分な短絡電流、開放電圧が得られた。特にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では高い電流値が得られた。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で性能が低い理由は色素の吸着がしにくいことと、その伝導帯のポテンシャルが高すぎるためと思われる。

(2) ローダミンB (Ro) は、どの電極についても良い吸着を示した。いずれの電極でも充分な短絡電流、開放電圧が得られた。特に、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では高い電流値が得られ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>電極中最大値が得られた。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>についてもNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電極中最大の電流値が得られた。

(3) エリスロシンB (Er) については、Roと同様な結果が得られた。

(4) エオシンY (EY) についても、Roと同様な結果が得られた。TiO<sub>2</sub>電極においてはTiO<sub>2</sub>電極中最大の電流、電圧が得られた。このEYを吸着したTiO<sub>2</sub>電極を含む電池の寿命試験を行ったところ、セル中の水分と酸素をほぼ完全に除去した条件下では、10日程

度は性能の劣化のないことが確認された。この際に流れた全電流値から計算した色素のターンオーバー数は37万回以上に達することから、このような有機色素は酸素などによる分解の影響を受けない限り安定に使用できるといえる。

(5) フルオレセイン (F1) の色素の吸光度は小さいが、半導体電極に吸着させると充分な着色を示した。電池挙動としてはEYと同様な結果が得られた。

(6) プロキシシン (Ph) は、Roと同様な結果を与えた。

(7) エオシンB (EB) は、Roと同様な結果を与えた。

(8) ジプロモフルオレセイン (DB) は、TiO<sub>2</sub>電極に最も良く吸着し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>にはほとんど吸着していなかった。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以外の電極では充分な短絡電流、開放電圧が得られた。特に、ZnO及びSnO<sub>2</sub>ではそれらの電極中最大値が得られた。

(9) ジクロロフルオレセイン (DC) は、Roと同様な結果を与えた。

(10) ピロガロール(Py)の場合、いずれの電極にも吸着したが、吸収波長の長波長シフトが見られた。TiO<sub>2</sub>電極について特に高い短絡電流が得られた。

(11) アミノピロガロール(AP)は、いずれの電極にも吸着し、特にTiO<sub>2</sub>には強く吸着していた。しかし電池特性としてはTiO<sub>2</sub>以外の電極について高い短絡電流が得られた。

(12) フルオレセイン(Fn)は、Roと同様な挙動の電池特性を示した。

(13) ウラニン(Ur)についてはRoと同様な結果が得られた。

(14) 4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン(Tf)についてはRoと同様な結果が得られた。

(15) フルオレセインアミンI(I1)についてはRoと同様な結果が得られた。

(16) フルオレセインアミンII(I2)についてはRoと同様な結果が得られた。

(17) ローダミン123(Rs)については、酸化ニオブ電極に非常に良く吸着し、他の色素と比べると高い電流値を得た。Rhと傾向が似た結果になった。

(18) ローダミン6G(Rs)については酸化ニオブ電極に良く吸着し、他の色素と比べると高い電流値を得たが、酸化ニオブ以外の電極では性能が低かった。

(19) EYとFnの混合色素は、TiO<sub>2</sub>電極によく吸

\* 着し、高性能の電池を与え、EY及びFnを単独で用いたときよりも、短絡電流が向上する。これは利用できる光の領域が広がったためと考えられる。

#### 【0020】比較例1

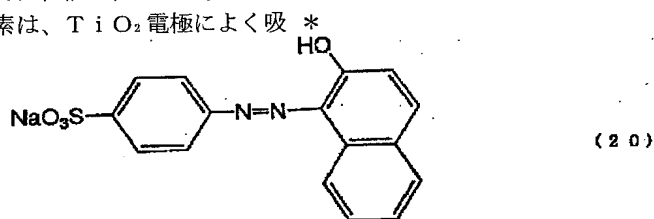
既報の論文(Nature, 261(1976)p402の方法のようにZnOを1300度で焼結した半導体粉末を調製し、その後、実施例1と同様の方法で導電性ガラス上に製膜し、ZnO電極(見かけ表面積に対する実表面積比<10)を調製した。その後、実施例1と同じ方法でローズベンガル(Ro)を吸着させた。しかし吸着量を吸光度で比較すると、実施例1の値の5分の1程度であった。次に、その電池特性について調べたところ、表2に示す結果となり、実施例1の場合により小さな短絡電流、開放電圧となった。

#### 【0021】比較例2~4

有機色素として、以下に示す構造のアシッドオレンジ7(A7)、モーダンオレンジ1(M1)及び又クレアファーストレッド(NF)を用いた以外は実施例1の場合と同様にして電池を構成した。これらの電池についての短絡電流及び開放電圧を表2に示し、その実験結果の考察を以下に示す。

#### 【0022】(A7)

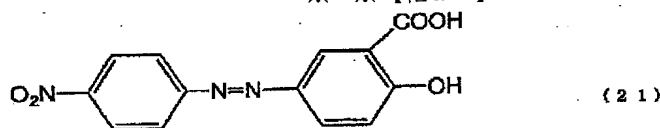
#### 【化20】



(20)

(M1)

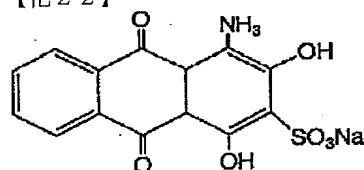
#### ※ ※ 【化21】



(21)

(NF)

#### 【化22】



(22)

#### 【0023】

#### 【表2】



15

16

色 素	TiO <sub>2</sub> mA/V	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mA/V	ZnO mA/V	SnO <sub>2</sub> mA/V	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mA/V
Ro	—	—	0.089/0.431	—	—
Rh	0.002/0.289	0.000/—	0.003/0.318	0.006/0.253	0.043/0.175
Er	0.012/0.371	0.001/0.107	0.005/0.317	0.003/0.257	0.115/0.219
EY	0.021/0.360	0.002/0.127	0.094/0.370	0.075/0.173	0.123/0.144

【0024】(1) アシッドオレンジ7 (A7) は、アゾ系の色素であるが、このものはTiO<sub>2</sub>には吸着したが他の電極にはほとんど吸着しなかった。電池特性も非常に悪い結果となった。

(2) モーダントオレンジ1 (M1) は、アゾ系の色素であるが、すべての半銅体電極に良い吸着を示した。しかしながらその電池特性は非常に悪いものとなった。

(3) ヌクレアーファーストレッド (NF) は、キノン系の色素であるが、このものはすべての半導体電極に良い吸着を示した。しかしながら、その電池特性は非常に

悪いものであった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の有機色素増感型半導体電極は、高められた性能を有し、この電極を含む本発明の太陽電池は高められた電池性能を有する。本発明の太陽電池は、その材料が大量生産されている比較的安価でかつ安全性の高いものであることから、比較的安価に生産することができ、またその使用後においては、使い捨て可能なものである。